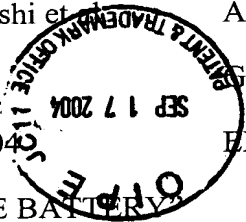


JPW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: Akio Takahashi et al. ATTY. DOCKET NO. 09792909-5845  
SERIAL NO. 10/825,147 GROUP ART UNIT: 1745  
DATE FILED: April 15, 2004 EXAMINER: Unknown  
INVENTION: "ALKALINE BATTERY"



SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

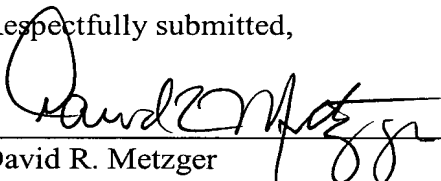


SIR:

Applicants herewith submit the certified copy(ies) of Japanese Application(s) No(s). P2001-319855 filed October 17, 2001, P2001-319857 filed October 17, 2001 and P2001-319858 filed October 17, 2001, and claims priority to the October 17, 2001, date.

The Commissioner is authorized to charge any fees which may be due or credit any overpayments to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed for that purpose.

Respectfully submitted,

 (Reg. No. 32,919)  
David R. Metzger  
SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL  
P.O. Box #061080  
Wacker Drive Station - Sears Tower  
Chicago, Illinois 60606-1080  
Telephone 312/876-8000  
Customer #26263  
Attorneys for Applicants

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that a true copy of the foregoing Submission of Certified Copies of Priority Documents was forwarded to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 via U.S. First Class mail on September 15, 2004.



S03p/30248'00

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 1 年 1 0 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [J P 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 5]

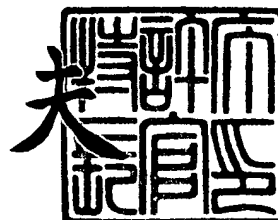
願                      人                      ソニー株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    5 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 4 4 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 0100756102

【提出日】 平成13年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/62

【発明者】

    【住所又は居所】 福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地 ソニー福島株式会社  
社内

    【氏名】 高橋 昭夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002185

    【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100090376

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山口 邦夫

    【電話番号】 03-3291-6251

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095496

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 佐々木 榮二

    【電話番号】 03-3291-6251

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007548

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709004

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ニッケル亜鉛二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤とを含む正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるインサイドアウト型ニッケル亜鉛二次電池において、

上記正極合剤の中に、結着剤としてのフッ素系樹脂を含めたことを特徴とするニッケル亜鉛二次電池。

【請求項 2】 上記フッ素系樹脂の添加量を、0.1～1.0重量%とすることを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル亜鉛二次電池。

【請求項 3】 上記フッ素系樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル亜鉛二次電池。

【請求項 4】 正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤とを含む正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるニッケル亜鉛二次電池において、

上記正極合剤の中に、結着剤として0.1～1.0重量%のフッ素系樹脂を含有する

ことを特徴とするニッケル亜鉛二次電池。

【請求項 5】 上記フッ素系樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）である

ことを特徴とする請求項 4 に記載のニッケル亜鉛二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いたニッケル

ル亜鉛二次電池に関する。詳しくは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤中に結着剤として所定量のフッ素系樹脂を添加することによって、サイクル特性に優れるようにしたニッケル亜鉛二次電池に係るものである。

#### 【0 0 0 2】

##### 【従来の技術】

近年の携帯用電子通信機器の急速な普及により、従来に増して高性能な電池が要求されている。現在、二次電池においては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池（特開平 8 - 2 0 3 5 1 4 号公報参照）に代わって、ニッケル-水素電池が主流になっている。しかし、今後の市場要求に答えるためには低価格かつ放電容量の大きい電池が望ましく、その電池の一つにニッケル亜鉛二次電池がある。

#### 【0 0 0 3】

ニッケル亜鉛二次電池に活物質として、放電開始の場合には正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛が使用される。一方、充電開始の場合には正極に水酸化ニッケル、負極に酸化亜鉛が使用される。

#### 【0 0 0 4】

電池構造にはインサイドアウト型、ジェリーロール型（特開平 7 - 0 6 5 8 5 4 号公報参照）などがある。インサイドアウト型は電極反応面積が大きく取れるため重負荷特性に優れており、円筒形ニッケル-水素二次電池やリチウムイオン二次電池に採用されている。

#### 【0 0 0 5】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、インサイドアウト型のニッケル亜鉛二次電池は放電容量の大きい電池であるが、サイクルを繰り返すと放電容量が大幅に減少してしまい、サイクル特性が悪いという問題がある。

#### 【0 0 0 6】

その原因の一つとして、中空円筒形の正極活物質が放電によって膨張したまま、充電しても元の形態に戻らないためである。放電生成物である水酸化ニッケルは、オキシ水酸化ニッケルより低密度であり、かつ導電性がほとんどない。そのため、正極合剤の導電性をよくする方法として、結着性を有する炭素材などを添

加している。しかし、炭素材の導電剤にも正極合剤を結着する働きを有するものの、その働きはかなり弱いため、適切な正極合剤の結着剤が必要となる。

そこで、この発明は、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明に係るニッケル亜鉛二次電池は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤とを含む正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるインサイドアウト型ニッケル亜鉛二次電池において、正極合剤の中に、結着剤としてのフッ素系樹脂を含めたものである。

#### 【0008】

また、この発明に係るニッケル亜鉛二次電池は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤とを含む正極合剤、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤および電解液としてのアルカリ性水溶液を用いるニッケル亜鉛二次電池において、正極合剤の中に、結着剤として0.1～1.0重量%のフッ素系樹脂を含有するものである。

#### 【0009】

この発明においては、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケルが用いられる。このような正極活物質を含む正極合剤に、結着剤として、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）のようなフッ素系樹脂を添加し、その添加量が0.1～1.0重量%とされる。この結着剤の添加量が1.0重量%より大きい場合は、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなってしまう。一方、結着剤の添加量が0.1重量%より小さい場合は、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。したがって、結着剤としてのフッ素系樹脂を0.1～1.0重量%の重量比で添加することによって、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛

二次電池を得ることが可能となる。

#### 【0010】

また、結着剤にフッ素系樹脂を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることが可能となる。

#### 【0011】

#### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態について説明する。図1は実施の形態としてニッケル亜鉛二次電池100の構成を示している。このニッケル亜鉛二次電池100はインサイドアウト構造を有するものである。

#### 【0012】

このニッケル亜鉛二次電池100は、電池缶1と、正極合剤2と、セパレータ4と、負極合剤5と、負極集電ピン6と、負極端子板7と、補強板8と、ガスケット9とから構成されている。

#### 【0013】

電池缶1は、絞り成形法などによって作製される。例えば、電池缶1はニッケルメッキが施された金属板をプレス加工して成形したものである。この電池缶1の内面に、黒鉛粉と結着剤を含有する有機溶媒系塗料をスプレー塗布して乾燥させ、導電塗膜3を形成する。また、この電池缶1の底部はニッケル亜鉛二次電池100の正極端子10も兼ねている。

#### 【0014】

正極合剤2は、中空円筒状をしており、電池缶1の内部に配される。この正極合剤2は、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電剤としての炭素粉、結着剤としてのフッ素系樹脂および電解質としてのアルカリ性水溶液を混合し、中空円筒状に成型してなるものである。

#### 【0015】

ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、正極活物質であるため純度と酸化度の高いもの、また平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるものが望ましい。

#### 【0016】

導電剤として用いる炭素粉には、例えばアセチレンブラック、各種のカーボン



ブラック変性品および合成黒鉛粉など多数あり、その形状も粒状、鱗状や繊維状など多様である。望ましいものとしては導電性が高いことは勿論であるが、さらに純度、合剤成形性および保液性が高いものである。本実施の形態では、導電剤として用いる炭素粉には黒鉛粉が用いられる。

#### 【0017】

結着剤としてのフッ素系樹脂には、ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」という）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、「FEP」という）あるいはポリクロロトリフルオロエチレン（以下、「PCTFE」という）等が使用可能である。

#### 【0018】

アルカリ性水溶液には、例えば水酸化カリウム水溶液が使用されるが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液も使用可能である。

#### 【0019】

正極合剤2は、以下のようにして作製される。まず、亜鉛、コバルトなどが固溶しているベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との重量比は任意の割合、望ましくは5:1～15:1である。さらに、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して所定の重量比でフッ素系樹脂を添加し、これに水酸化カリウム水溶液を添加し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合する。そして、混合した材料を中空円筒状に加圧成型して正極合剤2を得る。

#### 【0020】

セパレータ4は、有底円筒状をしており、正極合剤2の内側に配される。このセパレータ4は、セパレータ4内に収容される負極合剤5と正極合剤2との内部短絡を防止するためのものである。例えば、セパレータ4には、吸液性、保液性がよく、耐アルカリ性の優れた合成繊維の不織布が使用され、例えば、ビニロン、ポリアミド、ポリオレフィンなどの合成樹脂、またはセルロースなどによって構成される。

#### 【0021】

負極合剤5は、ゲル状であり、セパレータ4の中に充填される。この負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と酸化亜鉛を含有した水酸化カリウム水溶液に

ゲル化剤を混入させて作製する。負極活物質となる亜鉛は粒状粉末が好ましい。また、ゲル化剤には、デンプン、セルロース誘導体やポリアクリレートなどを用いることができる。

#### 【0022】

負極端子板 7 には、負極集電ピン 6 が溶接されている。

ガスケット 9 の中心部には、ボス部 9 b が形成されて、これに負極集電ピン 6 を貫通して負極合剤 5 の中心に保持できるようになされている。

#### 【0023】

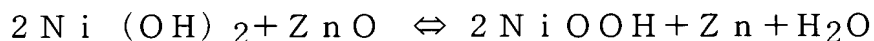
図 1 に示すインサイドアウト型のニッケル亜鉛二次電池 100 は、以下のようにして製作される。まず、中空円筒状に加圧成型された正極合剤 2 を、電池缶 1 に装入する。次に、有底円筒状のセパレータ 4 を正極合剤 2 の中心部に挿入し、該セパレータ 4 の中にゲル状の負極合剤 5 を充填する。最後に、電池缶 1 にガスケット 9、鉄など金属補強板 8 および負極端子板 7 を挿入し、電池缶 1 の開口部の縁部を内部に折り曲げ、この負極端子板 7 を固定する。電池缶 1 に負極端子板 7 を挿入する際、負極端子板 7 に溶接された負極集電ピン 6 は、ゲル状の負極合剤 5 に差し込まれる。

#### 【0024】

図 1 に示すニッケル亜鉛二次電池 100 において、負極の集電は、負極端子板 7 に溶接された負極集電ピン 6 が負極合剤 5 に差し込まれることで確保されている。また、正極の集電は、正極合剤 2 と電池缶 1 とが接続されることで確保されている。なお、電池缶 1 の外周面は、メーカー名、電池種類、注意書き等が記載された外装ラベル 11 によって覆われており、電池缶 1 の底の凸部に正極端子 10 が位置している。

#### 【0025】

このニッケル亜鉛二次電池 100 における充放電反応は以下の通りである。

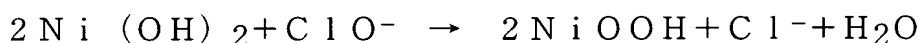


この場合、充電反応によって、水酸化ニッケルと酸化亜鉛からオキシ水酸化ニッケルと亜鉛が生成される。また、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成される。

## 【0026】

ここで、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルについてさらに説明する。

このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを化学酸化により作製したものである。例えば、このベータ型オキシ水酸化ニッケルは、水酸化ニッケルを、適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させることで得ることができる。このときの酸化反応は、以下の通りである。



## 【0027】

このようにベータ型オキシ水酸化ニッケルを化学酸化により作製することで、その過程において、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等の不純物イオンが液相中に流出して結晶内からある程度除去される。その結果、自己放電のより少ない、電池用の活物質に、より適したベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。因に、オキシ水酸化ニッケルの自己放電は、その結晶中に含まれる $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等の不純物イオンが電池内で分解して起こると考えられている。

## 【0028】

なお、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルの結晶構造が異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：4.68 g/cm<sup>3</sup>）が生成され、一方pHがそれより大きな値では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度：3.79 g/cm<sup>3</sup>）が生成される。

## 【0029】

またこの際、出発原料となる水酸化ニッケルとしては、粒子の形状が球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものが用いられる。これにより、本実施の形態における正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が球状となる。ここで、球状とは、球状に近い状態のものを含む概念である。以下においても同様である。

## 【0030】

通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ (T a p) 密度  $1.4 \sim 1.8$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、バルク (B u l k) 密度  $1.0 \sim 1.4$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が球状であり、タップ (T a p) 密度  $2.0 \sim 2.5$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、バルク (B u l k) 密度  $1.4 \sim 1.8$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) と、通常品に比べ高密度である。

#### 【0031】

タップ (T a p) 密度とバルク (B u l k) 密度 (「かさ密度」ともいう) の測定方法は次の通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、このときの質量を  $A$  ( $\text{g}$ )、体積を  $B$  ( $\text{cm}^3$ )、容器を持ち上げて容器の底を机などに 200 回軽くぶつけた (タッピング) 後の体積を  $C$  ( $\text{cm}^3$ ) とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク (B u l k) 密度} = A / B \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

$$\text{タップ (T a p) 密度} = A / C \text{ (g / cm}^3\text{)}$$

#### 【0032】

また、本実施の形態における正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (T a p) 密度とバルク (B u l k) 密度は次の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (T a p) 密度は  $2.2 \sim 2.7 \text{ g / cm}^3$  の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク (B u l k) 密度は  $1.6 \sim 2.2 \text{ g / cm}^3$  の範囲にあることが望ましい。タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

#### 【0033】

図 1 に示すニッケル亜鉛二次電池 100 を、以下の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定してサイクル特性の評価を行った。

放電容量の測定は、放電条件を  $100 \text{ mA}$ 、 $1.0 \text{ V}$  カットオフ、充電条件を  $1.95 \text{ V}$ 、 $180 \text{ mA}$ 、10 時間の定電流定電圧充電とし、放電と充電を繰り返した。そして、1 サイクル後の放電容量および 100 サイクル後の放電容量を

測定した。

#### 【0034】

電荷移動抵抗の測定には、充放電して100サイクル後の電荷移動抵抗を交流インピーダンス法により求めた。1280B型インピーダンスアナライザー（Solartron社製）を用いた。試験条件は、0.1～20000Hzの周波数範囲、印加電圧は10mVとした。そして、100サイクル後の電荷移動抵抗を測定した。

#### 【0035】

ここでは、以下の実施例1～4と比較例1～2のニッケル亜鉛二次電池100を検討した。

実施例1は、LR6型（単3型）サイズの電池缶1を、表面にニッケルメッキを施した鉄板によって構成したものをを用いた。この電池缶1の内面に、黒鉛粉と結着剤を含有する有機溶媒系塗料をスプレー塗布して乾燥させ、導電塗膜3を形成した。

#### 【0036】

また、正極合剤2として化学酸化法により製作され、かつ粒子の形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉とを重量比で10：1の割合で乾式混合した後、さらに、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して0.1重量%の重量比でPTFEを添加し、これに40重量%の水酸化カリウム水溶液を重量比で8重量%添加し、インペラーやボールミルなどの攪拌方法によって混合して、中空円筒状に加圧成型したものをを用いた。

#### 【0037】

また、負極合剤5として粒状亜鉛65重量%と酸化亜鉛2重量%を含有するゲル化した水酸化カリウム水溶液によって構成し、これを5g充填した。

このような電池缶1、正極合剤2と負極合剤5を用いて、上述したニッケル亜鉛二次電池の作製手順に従って電池を作製した。

#### 【0038】

実施例2は、正極合剤2にフッ素系樹脂PTFEを0.3重量%添加したものをを用いた以外は実施例1と同一に電池を作製した。

実施例 3 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 P T F E を 0.5 重量% 添加したものを  
用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

実施例 4 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 P T F E を 1.0 重量% 添加したものを  
用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

### 【0039】

比較例 1 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 P T F E を添加しないものを用いた以外  
は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 2 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 P T F E を 5.0 重量% 添加したものを  
用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

これら実施例 1 ～ 4 と比較例 1 ～ 2 を上述の試験条件で放電容量および電荷移動  
抵抗を測定した結果を表 1 に示す。

### 【0040】

【表 1】

	P T F E の添加量 (重量%)	1 サイクル 後の放電容量 (mAh)	100 サイクル 後の放電容量 (mAh)	100 サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 1	0.1	1770	1100	130
実施例 2	0.3	1760	1200	120
実施例 3	0.5	1750	1250	100
実施例 4	1	1740	1100	135
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 2	5	1650	850	250

### 【0041】

表 1 の測定結果により、図 2 の P T F E の添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係曲線が得られる。図 2 により、100 サイクル後、電池の放電容量が大きく、即ち 1 サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が低くなる P T F E の添加量は、0.1 ～ 1.0 重量% の範囲であり、より好ましくは 0.3 ～ 0.5 重量% である。即ち P T F E の添加量が 1.0 重量% を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、P T F E の添加量が 0.1 重量% 未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0.3 ～ 0.5 重量% の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、10

0 サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、P T F E の添加量は、0.1 ~ 1.0 重量% の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。更に、0.3 ~ 0.5 重量% の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。

#### 【0042】

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤に、結着剤としてのフッ素系樹脂 P T F E を 0.1 ~ 1.0 重量% の範囲、より好ましくは 0.3 ~ 0.5 重量% の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を得ることができる。

#### 【0043】

また、結着剤にフッ素系樹脂 P T F E を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状とすることで、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがより高密度となり、より大きな放電容量（電池容量）を得ることが可能となる。

#### 【0044】

次に、正極合剤 2 に結着剤として F E P を添加する場合について説明する。

F E P はその構造中にテトラフルオロエチレンを有するため、結着剤として、P T F E と同様の効果を持つと考えられる。

#### 【0045】

ここでは、以下の実施例 5 ~ 8 と比較例 1, 3 のニッケル亜鉛二次電池 100 を検討した。

実施例 5 ~ 8 は、正極合剤 2 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 F E P を添加し、その添加量をベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して 0.1 ~ 1.0 重量% の範囲で変化させて、それ以外は実施例 1 と同一の仕様で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

#### 【0046】

実施例 5 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を 0.1 重量% 添加したものを

用いた。

実施例 6 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を 0. 3 重量% 添加したものを  
用いた。

実施例 7 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を 0. 5 重量% 添加したものを  
用いた。

実施例 8 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を 1. 0 重量% 添加したものを  
用いた。

#### 【 0 0 4 7 】

比較例 1 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を添加しないものを用いた以外  
は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 3 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 F E P を 5. 0 重量% 添加したものを  
用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

#### 【 0 0 4 8 】

このような正極合剤 2 に結着剤として F E P を添加したニッケル亜鉛二次電池  
1 0 0 に対し、サイクル特性の評価を行った。

これら実施例 5 ～ 8 と比較例 1, 3 を上述の試験条件で放電容量および電荷移  
動抵抗を測定した結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 4 9 】

【表 2】

	F E P の添加量 (重量%)	1 サイクル 後の放電容量 (mAh)	1 0 0 サイクル 後の放電容量 (mAh)	1 0 0 サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 5	0. 1	1790	1150	120
実施例 6	0. 3	1780	1250	115
実施例 7	0. 5	1760	1230	110
実施例 8	1	1740	1120	140
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 3	5	1660	850	250

#### 【 0 0 5 0 】

表 2 の測定結果により、図 3 の F E P の添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗  
との関係曲線が得られる。図 3 により、1 0 0 サイクル後、電池の放電容量が大  
きく、即ち 1 サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が



低くなる F E P の添加量は、0. 1 ~ 1. 0 重量% の範囲である。より好ましくは 0. 3 ~ 0. 5 重量% である。即ち F E P の添加量が 1. 0 重量% を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、F E P の添加量が 0. 1 重量% 未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0. 3 ~ 0. 5 重量% の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、1 0 0 サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、F E P の添加量は、0. 1 ~ 1. 0 重量% の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。更に、0. 3 ~ 0. 5 重量% の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。

#### 【0 0 5 1】

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤 2 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 F E P を 0. 1 ~ 1. 0 重量% の範囲、より好ましくは 0. 3 ~ 0. 5 重量% の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂 F E P を使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

#### 【0 0 5 2】

次に、正極合剤 2 に結着剤として P C T F E を添加する場合について説明する。

。

P C T F E は、F E P と同様にテトラフルオロエチレンを有するため、結着剤として、P T F E および F E P と同様の効果を持つと考えられる。

ここでは、以下の実施例 9 ~ 1 2 と比較例 1, 4 のニッケル亜鉛二次電池 1 0 0 を検討した。

#### 【0 0 5 3】

実施例 9 ~ 1 2 は、正極合剤 2 に、結着剤としてのフッ素系樹脂 P C T F E を添加し、その添加量をベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉との混合物に対して 0. 1 ~ 1. 0 重量% の範囲で変化させて、それ以外は実施例 1 と同一の仕様

で上述した作製手順に従い電池をそれぞれ作製した。

#### 【0054】

実施例 9 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を 0.1 重量% 添加したものをを用いた。

実施例 10 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を 0.3 重量% 添加したものをを用いた。

実施例 11 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を 0.5 重量% 添加したものをを用いた。

実施例 12 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を 1.0 重量% 添加したものをを用いた。

#### 【0055】

比較例 1 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を添加しないものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

比較例 4 は、正極合剤 2 にフッ素系樹脂 PCTFE を 5.0 重量% 添加したものをを用いた以外は実施例 1 と同一に電池を作製した。

#### 【0056】

このような正極合剤 2 に結着剤として PCTFE を添加したニッケル亜鉛二次電池 100 に対し、サイクル特性の評価を行った。

これら実施例 9～12 と比較例 1, 4 を上述の試験条件で放電容量および電荷移動抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

#### 【0057】

【表 3】

	PCTFE の添加量 (重量%)	1 サイクル 後の放電容量 (mAh)	100 サイクル 後の放電容量 (mAh)	100 サイクル後 の電荷移動抵抗 (mΩ)
実施例 9	0.1	1760	1100	135
実施例 10	0.3	1750	1150	130
実施例 11	0.5	1720	1170	125
実施例 12	1	1690	1110	135
比較例 1	0	1800	1080	150
比較例 4	5	1660	1000	260

#### 【0058】

表3の測定結果により、図4のPCTFEの添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係曲線が得られる。図4により、100サイクル後、電池の放電容量が大きく、即ち1サイクル後の放電容量と比べ変化量が少なく、かつ電荷移動抵抗が低くなるPCTFEの添加量は、0.1～1.0重量%の範囲である。より好ましくは0.3～0.5重量%である。即ちPCTFEの添加量が1.0重量%を超える場合、結着剤により正極活物質の表面を覆い過ぎるため、正極の電荷移動抵抗が大きくなって導電性が悪くなる。また、PCTFEの添加量が0.1重量%未満の場合、結着剤の効果が少なくなるため、サイクル特性が低下する。また、0.3～0.5重量%の重量比で添加する場合、電荷移動抵抗がより小さく、100サイクル後の放電容量がより大きくなる。したがって、PCTFEの添加量は、0.1～1.0重量%の範囲とされることにより、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。更に、0.3～0.5重量%の重量比で添加することにより、よりサイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池が得られる。

#### 【0059】

このように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極合剤2に、結着剤としてのフッ素系樹脂PCTFEを0.1～1.0重量%の範囲、より好ましくは0.3～0.5重量%の範囲の重量比で添加することによって、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂PCTFEを使用することによって、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

#### 【0060】

なお、上述の実施の形態では、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状を球状としたものであるが、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状は球状でない場合、放電容量が低下するが、上述と同様な添加量の範囲特定によるサイクル特性の改善効果が得られる。

#### 【0061】

また、上述の実施の形態では、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが化学酸化法により得られたものを用いたが、これに限定されるものではない。例えば、電気化

学法により得られたものにもこの発明を適用できる。

また、上述の実施の形態では、結着剤としてフッ素系樹脂 P T F E、F E P または P C T F E を用いたが、これに限定されるものではない。他のフッ素系樹脂を用いることにしてもよい。

#### 【0062】

また、上述の実施の形態では、ニッケル亜鉛二次電池について説明したが、これに限定されるものではない。他のアルカリ二次電池、例えば、ニッケル-水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池等にもこの発明を適用できる。

また、上述の実施の形態では、インサイドアウト型の二次電池について説明したが、これに限定されるものではない。例えば、ジェリーロール型等の二次電池にもこの発明を適用できる。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

この発明に係るニッケル亜鉛二次電池によれば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極合剤中に結着剤として所定量のフッ素系樹脂を添加するものであり、正極活物質の放電による膨張が抑制され、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を得ることができる。

また、結着剤にフッ素系樹脂を使用することで、結着剤として必要な電気的および化学的安定性と分散性を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

実施の形態としてのニッケル亜鉛二次電池の構成を示す図である。

#### 【図2】

P T F E の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示す図である。

#### 【図3】

F E P の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示す図である。

#### 【図4】

P C T F E の添加量と、放電容量および電荷移動抵抗との関係を示す図である。

##### 【符号の説明】

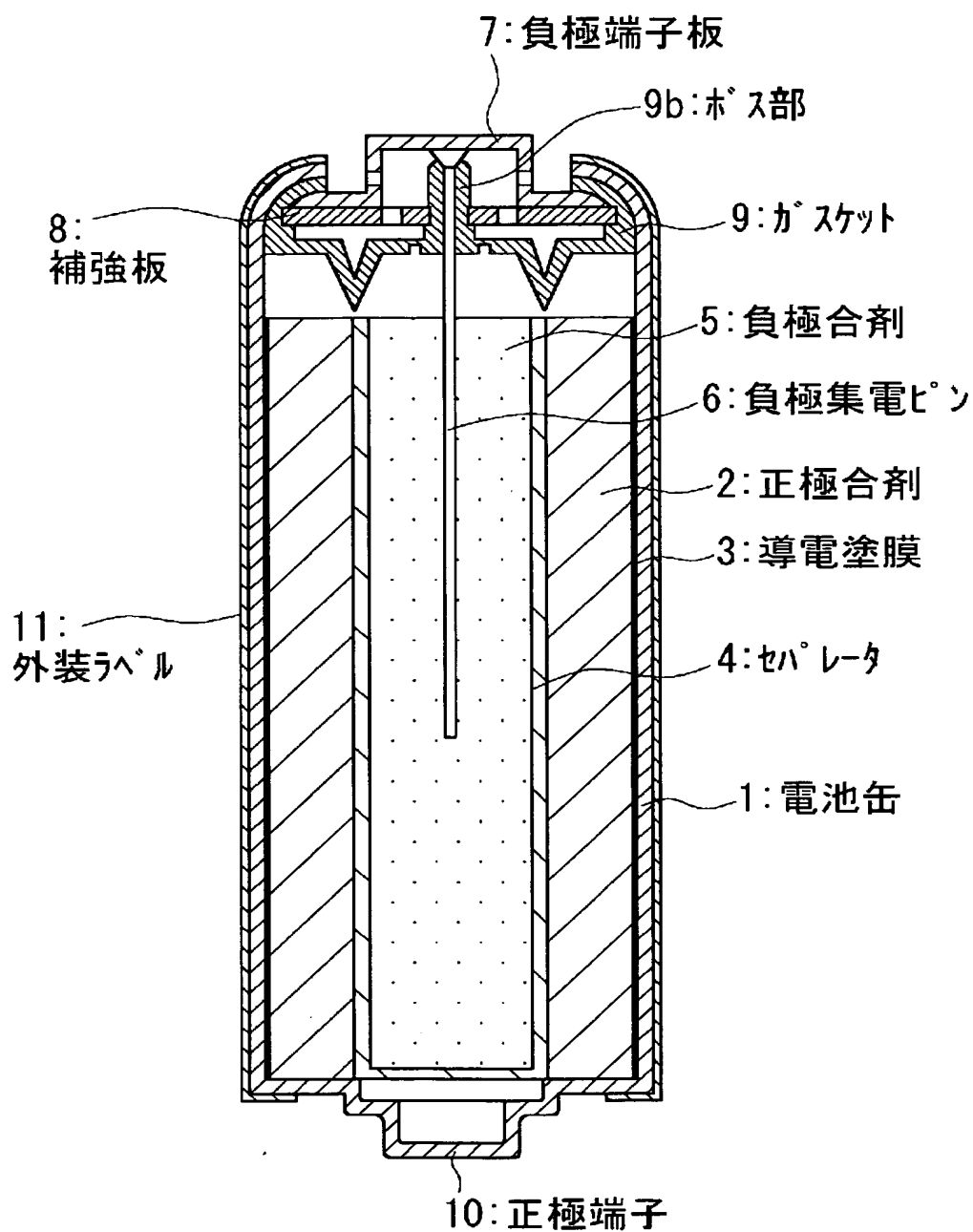
1 . . . 電池缶、2 . . . 正極合剤、3 . . . 導電塗膜、4 . . . セパレータ  
、5 . . . 負極合剤、6 . . . 負極集電ピン、7 . . . 負極端子板、8 . . . 補  
強板、9 . . . ガasket、9 b . . . ボス部、1 0 . . . 正極端子、1 1 . .  
・外装ラベル、1 0 0 . . . ニッケル亜鉛二次電池

【書類名】

図面

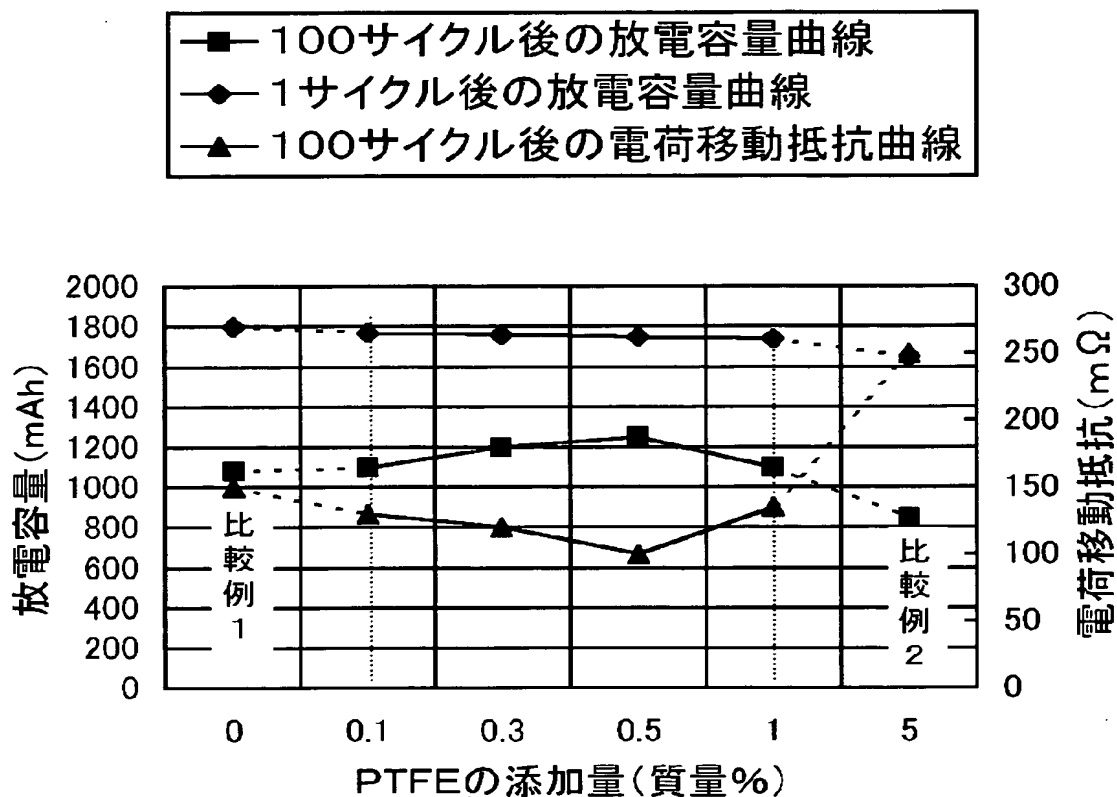
【図 1】

## 実施の形態としてのニッケル亜鉛二次電池の構成

100

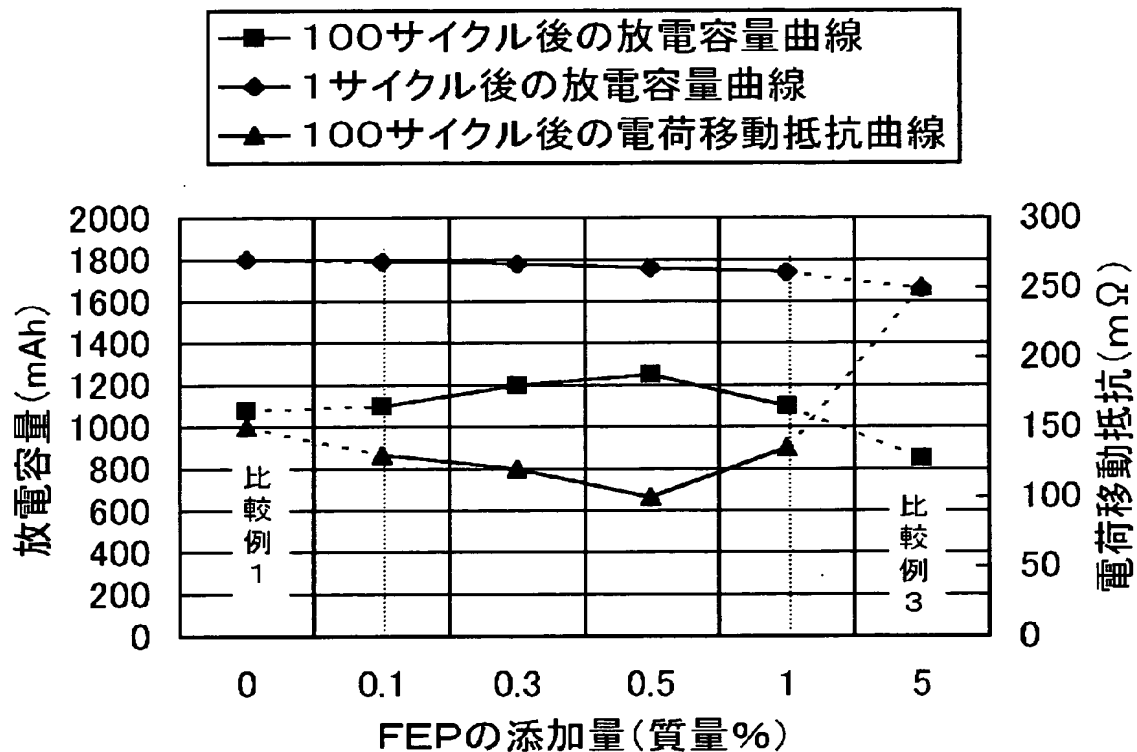
【図 2】

## PTFEの添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係



【図 3】

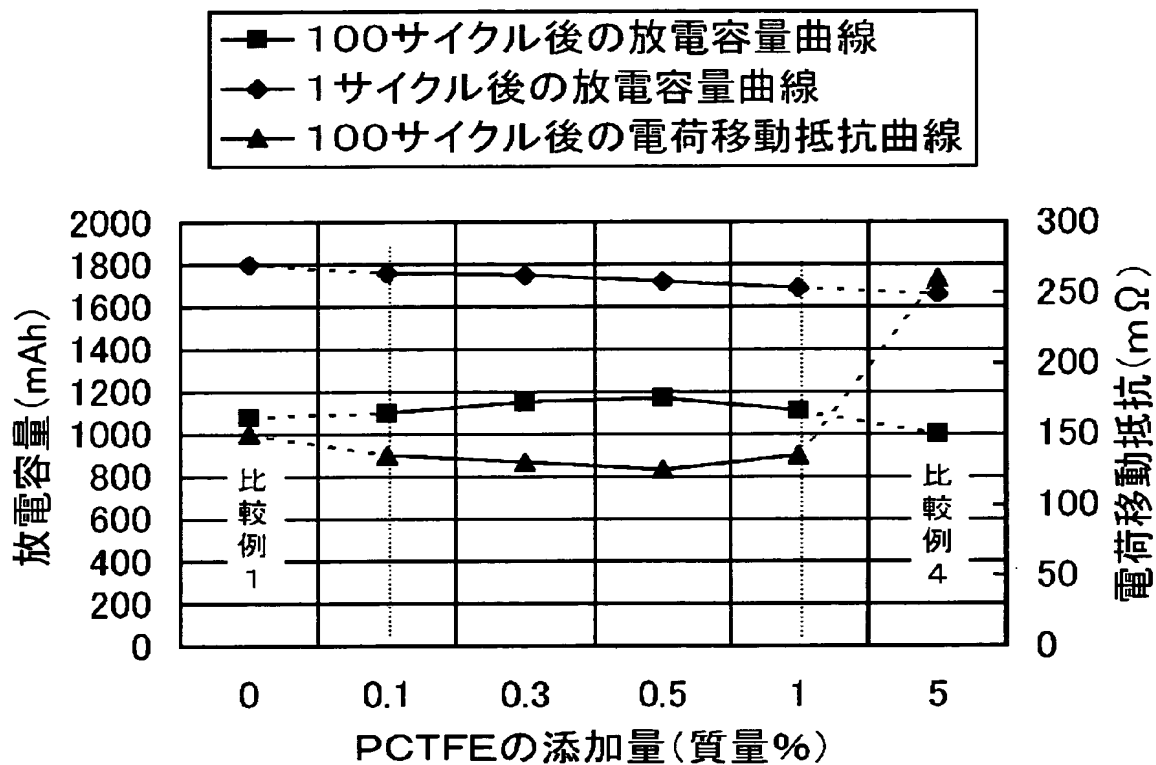
## FEPの添加量と、放電容量及び電荷移動抵抗との関係





【図 4】

## PCTFEの添加量と、放電容量及び 電荷移動抵抗との関係



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を提供する。

【解決手段】 粒子形状が球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤 2、亜鉛を主な負極活物質とする負極合剤 5、電解液としてアルカリ性水溶液を用いるニッケル亜鉛二次電池 1 0 0 において、正極合剤 2 に、結着剤としてのフッ素系樹脂を添加し、その添加量が 0. 1 ～ 1. 0 重量 %、より好ましくは 0. 3 ～ 0. 5 重量 % の範囲とされる。これにより、サイクル特性に優れたニッケル亜鉛二次電池を得ることが可能となる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 3 1 9 8 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社